Ueber das

Wärmeleitungsvermögen

der Mischungen von

Aethylalkohol und Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde der philosophischen Facultät zu Jena

vorgelegt von

Hugo Henneberg

aus Wien.

Wien.

Druck und Verlag von Carl Gerold's Sohn.

1888.

§. 1. Einleitung.

Die Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten und Gase war noch bis vor Kurzem mit grossen Schwierigkeiten verbunden und mit vielen Unsicherheiten behaftet, während es schon viel früher gelungen war, die Wärmeleitungsfähigkeit von festen Körpern, namentlich Metallen, sowie Krystallen und Hölzern, mit ziemlicher Sicherheit, wenn auch durch complicirte Methoden, zu bestimmen. Diese Schwierigkeiten lagen hauptsächlich in dem Umstande, dass bei Gasen und Flüssigkeiten die Uebertragung der Wärme durch Strömungen in denselben eine so grosse Rolle spielt, und es lange nicht gelingen wollte, sich in den Versuchen davon frei zu machen, ja man war sogar eine Zeit hindurch der Ansicht, dass die Uebertragung der Wärme durch Flüssigkeiten und Gase nur durch Convection vor sich gehe und denselben ein Wärmeleitungsvermögen im eigentlichen Sinne gar nicht zukomme. Diese Ansicht wurde jedoch bald fallen gelassen, nachdem für die Gase durch die Versuche von Magnus[1]) und für Flüssigkeiten durch die Versuche von Despretz[2]) das Wärmeleitungsvermögen erwiesen war.

Die ersten absoluten Bestimmungen der Wärmeleitungsfähigkeit der Luft und einiger anderer Gase machte Stefan[3]) nach einer sehr sinnreichen Methode, die später auch zu dem-

---

[1]) Magnus, Pogg. Ann. Bd. CXII (1861).
[2]) Despretz, Ann. de chim. et de phys. T. LXXXI.
[3]) Stefan, Wiener Berichte Bd. LXV (1872).

selben Zwecke von den Herren Kundt und Warburg[4]), sowie von Herrn A. Winkelmann[5]) angewendet wurde, welch' letzterer auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur nach dieser Methode ermittelte. Diese Methode besteht im Wesentlichen darin, dass der Zwischenraum zwischen zwei ungleich grossen Messingcylindern von derselben Form, von denen der kleinere so im Innern des grösseren befestigt ist, dass seine Basis- und Mantelfläche überall den gleichen Abstand von der entsprechenden Fläche des andern Cylinders hat, mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt wird, und dann, während das ganze System, das vorher eine constante Temperatur angenommen hatte, durch Eintauchen in schmelzendes Eis von aussen abgekühlt wird, der Gang der Abkühlung des inneren Cylinders, der zugleich als Luftthermometer dient, beobachtet wird. Aehnlich war, wie schon erwähnt, auch das Verfahren der Herren Kundt und Warburg und des Herrn Winkelmann, nur dass sie theilweise auch cylindrische und kugelförmige concentrische Glasgefässe an Stelle der Messinggefässe benützten.

Die Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten sind zahlreicher. Despretz wandte ein cylindrisches Holzgefäss an, welches mit der Flüssigkeit gefüllt wurde. In der Seitenwand befanden sich in gleichen Abständen untereinander horizontale Thermometer, deren Gefässe in der Flüssigkeit in der Axe des Cylinders lagen. Die Flüssigkeit wurde von oben her erwärmt, und nach eingetretenem stationären Zustande die Wärmeleitung aus dem Stande der Thermometer berechnet. Da der Flüssigkeitscylinder von oben her erwärmt wurde, so war damit auch bewiesen, dass die Fortpflanzung der Wärme nicht durch Strömung stattgefunden hatte. In ähnlicher Weise stellte Paalzow[6]) Versuche an, während Guthrie[7]) zwei Hohl-

---

[4]) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. Bd. CLVI (1875).

[5]) Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. CLVI, CLVII (1875), Bd. CLIX (1876).

[6]) Paalzow, Pogg. Ann. Bd. CXXXIV (1868).

[7]) Guthrie, Philos. Magaz. 4. ser. vol. XXXV u. XXXVII.

kegel aus Messing von gleich grosser Basis anwandte, die senkrecht übereinander mit einander zugekehrten Grundflächen aufgestellt wurden. Zwischen letztere wurde die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht, und durch den oberen Kegel erwärmt, während der untere Kegel als Thermometer diente. Lundquist[8]) machte die ersten absoluten Bestimmungen auf ähnliche Weise, wie Ångström und andere die Leitungsfähigkeit fester Körper untersucht hatten, indem er in analoger Weise wie diese Stäbe aus den zu untersuchenden Körpern, in diesem Falle eine cylindrische Flüssigkeitssäule, periodischen Temperaturänderungen aussetzte. Aber alle auf diese verschiedenartigen Weisen gewonnenen Resultate waren noch wenig übereinstimmend und standen theilweise sogar im Widerspruche zu einander. Herr Winkelmann[9]) versuchte sodann die oben erwähnte Stefan'sche Methode zur Ermittlung des Wärmeleitungsvermögens der Gase auch auf Flüssigkeiten auszudehnen. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit drei Apparaten, die analog denen Stefan's construirt waren, aber untereinander verschiedene Dimensionen hatten, angestellt. Der Zwischenraum zwischen den Cylindern wurde mit der auf ihre Wärmeleitung zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt und das Ganze, nachdem es die Zimmertemperatur gleichmässig angenommen hatte, in ein Gemisch aus Schnee und Wasser eingetaucht. Aus dem inneren Gefässe ragte ein zweimal gebogenes Glasrohr heraus, dessen Spitze sich unter Quecksilber befand, und es wurden zur Ermittlung der Abkühlungsgeschwindigkeit die Zeiten beobachtet, in denen das Quecksilber im Rohre um gleiche Beträge stieg. Da sich im Anfange noch einige Unregelmässigkeiten zeigten, wurde auch noch ein Rührer angewendet, der das Wasser, das den äusseren Cylinder umgab und zur Kühlung diente, in fortwährender Bewegung erhielt. Auf diese Weise wurden sechs verschiedene Flüssigkeiten unter-

---

[8]) Lundquist, Untersuchungen über das Leitungsvermögen für Wärme. Upsala 1869.

[9]) Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. CLIII (1874).

sucht, aber es zeigte sich, dass die Resultate noch von unvermeidlichen Strömungen im Innern der untersuchten Flüssigkeit beeinflusst waren. Auch Herr Beetz[10]) hat nach derselben Methode die Wärmeleitungsfähigkeit mehrerer Flüssigkeiten untersucht.

Erst Herr H. F. Weber[11]) fand aber eine Methode, bei der die Strömungen innerhalb der Flüssigkeit gänzlich vermieden sind, und welche zusammen mit der geringen Modification derselben durch Herrn Christiansen gegenwärtig als die beste und zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens von Flüssigkeiten angesehen werden muss, namentlich da, wo es sich nur um Ermittlung relativer Werthe handelt. Aber auch für Gase lässt sich diese Methode verwenden, und es hat z. B. Herr Winkelmann diese Methode zur Bestimmung der Abhängigkeit des Wärmeleitungsvermögens von der Temperatur bei mehreren Gasen benützt. Da auch ich bei der vorliegenden Arbeit mich dieser Methode bediente, kann ich wohl etwas näher darauf eingehen.

Die Form, die ihr Herr F. Weber zuerst gegeben hat, ist folgende: Auf eine planparallele cylindrische Kupferplatte von ungefähr 0·5 *cm* Dicke und 200 *qcm* Basis werden drei nur wenige Quadratmillimeter messende und eine gleiche Dicke von einigen Millimetern besitzende Glas- oder Hartgummiplättchen aufgelegt. Auf diese Plättchen wird eine zweite, genau eben geschliffene, etwas dickere Kupferplatte von demselben Durchmesser wie die ersterwähnte daraufgelegt. Nachdem das System dieser beiden Platten genau horizontal gestellt ist, wird die Flüssigkeit in den Zwischenraum zwischen den beiden Platten so eingefüllt, dass sie rings um den Rand herum eine schwache Ausbauchung bildet. Wenn dann nach einiger Zeit Platten und Flüssigkeit durchwegs eine gleichmässig constante Temperatur

---

[10]) Beetz, Wied. Ann. Bd. VIII (1879).
[11]) H. F. Weber, Wied. Ann. Bd. X, p. 103 (1880).

angenommen haben, werden sie mit Vorsicht auf eine genau horizontal gestellte ebengeschliffene Eisplatte aufgesetzt und das ganze System mit einer auf 0° abgekühlten Hülle aus Kupferblech überdeckt. Die untere Platte nimmt dann sehr bald die Temperatur 0° an, und es entsteht ein stetiger Wärmestrom von der oberen Platte durch die Flüssigkeit zur unteren Platte. Aus dem zeitlichen Verlaufe der Temperatur irgend einer horizontalen Flüssigkeitsschicht lässt sich nun das Wärmeleitungsvermögen berechnen. Nimmt man als solche die obere Grenzschicht der Flüssigkeit, so ist deren Temperatur gleich der Temperatur der unteren Fläche der oberen Kupferplatte, und diese ist in Folge der grossen Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers, wie Herr Weber ausführlich nachgewiesen, dieselbe wie an jedem andern Punkte der Platte. Es war daher in der oberen Platte seitlich die eine Löthstelle eines Thermoelementes befestigt, dessen andere Löthstelle constant auf 0° erhalten wurde, und die Ausschläge des Galvanometers, mit welchem das Element verbunden war, gaben ein Mass für den Temperaturverlauf der oberen Platte.

Herr Christiansen[12]) hat diese Methode etwas modificirt: Auf ein cylindrisches Messinggefäss, welches durch darin circulirendes Wasser gekühlt wurde, wurde eine Kupferplatte gelegt, auf diese, durch gleich dicke Glasstückchen getrennt, eine zweite, und auf diese abermals Glasplättchen und eine dritte Platte von gleichem Durchmesser wie die beiden andern. Auf die oberste Platte wurde ein zweites Messinggefäss mit genau eben geschliffenem Boden gesetzt, welches durch zu- und abströmendes warmes Wasser ebenfalls auf einer constanten Temperatur erhalten werden konnte. Die drei Platten besassen horizontale seitliche Löcher, in die genau passende Thermometer eingeführt werden konnten. Wird nun, nachdem der ganze Apparat genau horizontal steht, der untere Zwischenraum zwischen

[12]) Christiansen, Wied. Ann. Bd. XIV, p. 23 (1881).

der mittleren und der untersten Platte mit einer Flüssigkeit, wie bei Weber, gefüllt, während in dem oberen Zwischenraume sich Luft befindet, und dann gleichzeitig oben warmes und unten kaltes Wasser durch das obere, respective untere Messinggefäss strömen gelassen, so wird nach einiger Zeit eine stationäre Wärmeströmung von der obersten Platte zur untersten eintreten, und man wird, wenn man die Temperaturen der drei Platten beobachtet und die beiden Distanzen der Platten sowie die äussere Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers kennt, das Verhältniss der beiden Leiter (Flüssigkeit und Luft oder zwei Flüssigkeiten etc.) bestimmen können, da dasselbe in erster Annäherung dem Verhältnisse der beiden Entfernungen direct und dem Verhältnisse der entsprechenden Temperaturdifferenzen verkehrt proportional ist. Es ist auch ersichtlich, dass bei diesen beiden Formen der Methode, wenn die Flüssigkeitsschicht genau horizontal steht, eine Strömung innerhalb der Flüssigkeit nicht eintreten kann, da die Erwärmung der Flüssigkeitsschicht immer nur von oben her erfolgt. Ein Unterschied zwischen diesen beiden Methoden besteht aber darin, dass Christiansen constante Temperaturen abwartet, während Weber den zeitlichen Temperaturverlauf beobachtet.

Ausser dieser in der zuletzt erwähnten Form auch von mir angewandten Methode sei der Vollständigkeit halber noch eine, von allen bisherigen aber wesentlich verschiedene, in Kürze erwähnt, nach welcher Herr Graetz[13]) Bestimmungen der Wärmeleitungsfähigkeit ausgeführt hat. Herr Graetz lässt die Flüssigkeit, die eine constante Temperatur besitzt, aus einem Gefäss unter constantem Druck durch eine Platinröhre ausströmen. Diese Platinröhre wird durch fliessendes kaltes Wasser umspült, und so auf einer gleichmässigen Temperatur erhalten, die niedriger ist, als die Temperatur der Flüssigkeit im Gefässe. Aus der Beobachtung der ursprünglichen Temperatur der Flüssigkeit

---

[13]) Graetz, Wied. Ann. Bd. XVIII (1883) u. Bd. XXV (1885).

und ihrer Temperatur beim Austritt aus der Plattinröhre, der Temperatur dieser Platinröhre und der Zeit, in der eine bestimmte Menge von Flüssigkeit ausfliesst, berechnet Herr Graetz das Wärmeleitungsvermögen. Die theoretische Entwicklung dieser Methode ist ziemlich complicirt.

Aus allen diesen nach verschiedenen Methoden gewonnenen Resultaten über die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten hat sich nun die wichtige und interessante Thatsache feststellen lassen, dass das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten in einer gewissen Beziehung steht zu einer anderen thermischen Eigenschaft dieser Körper, nämlich der Wärmecapacität. Herr F. Weber hat diese Beziehung entdeckt und in der schon erwähnten Abhandlung nachgewiesen, dass der Quotient aus der Wärmeleitung und dem Producte aus der specifischen Wärme und dem specifischen Gewichte, d. h. der specifischen Wärme der Volumseinheit für die von ihm untersuchten Flüssigkeiten denselben Werth habe, und sich daher umgekehrt das Wärmeleitungsvermögen aus dem Producte der specifischen Wärme der Volumseinheit und einer constanten Grösse berechnen lasse. In seiner jüngsten Untersuchung[14]), welche sich auf eine grosse Anzahl der verschiedenartigsten Flüssigkeiten bezieht, hat Weber dieses Gesetz noch erweitert und mit einer Grösse in Zusammenhang gebracht, welche sich auf den mittleren Abstand der Flüssigkeitsmoleküle bezieht, und zugleich nachgewiesen, dass das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeiten von der inneren Reibung unabhängig ist.

In Folge dieses innigen Zusammenhanges zwischen der Wärmecapacität und der Wärmeleitung war es daher nicht uninteressant, gerade die Mischungen von Aethylalkohol und Wasser auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit hin zu untersuchen; denn diese Mischungen zeigen in Bezug auf die specifische Wärme ein anormales Verhalten, indem sich für die alkoholärmeren Mischungen

[14]) Weber, Sitzungsber. der Berliner Akad. XXXVIII u. XXXIX (1885), p. 809.

bis zu einem Alkoholgehalte von 35 Gewichtsprocenten für die Wärmecapacität Werthe ergeben, die grösser als 1 sind, während absoluter Alkohol eine viel geringere specifische Wärme als Wasser besitzt.

Es stellte sich also die Aufgabe dar, zu untersuchen:

erstens: ob dieses anormale Verhalten der Mischungen von Alkohol und Wasser auch in den Werthen für die Leitungsfähigkeit für Wärme zum Ausdruck komme, und

zweitens: ob für die so gefundenen Werthe die von Weber gefundene Relation in derselben Weise Geltung habe.

Bevor ich aber näher auf die von mir angestellten Versuche eingehe, will ich den dazu verwendeten Apparat erst etwas näher beschreiben.

§. 2. Beschreibung des Apparates.

Der Apparat war im Wesentlichen derselbe, wie der von Herrn Winkelmann[15]) zur Untersuchung der Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur angewendete. Zur Aufnahme der Kupferplatten diente ein Kasten aus Eisenblech von 65 *cm* Seitenlänge und mit Glasscheiben versehenen Seitenwänden von ungefähr 25 *cm* Höhe. Derselbe wurde oben durch einen Deckel aus Eisenblech geschlossen, der in der Mitte eine kreisrunde Oeffnung von 17 *cm* Durchmesser besass. Im Centrum der Bodenfläche war eine sorgfältig eben geschliffene Messingplatte *A* (Fig. 1) von 15·8 *cm* Durchmesser eingelöthet. Auf diese wurden die noch näher zu beschreibenden Kupferplatten mit den dazwischenliegenden Glasplättchen aufgeschichtet und auf die oberste Platte ein cylindrisches Siedegefäss *B* von 15·8 *cm* Durchmesser und 24 *cm* Höhe durch die kreisrunde Oeffnung im Deckel aufgesetzt. Dieses Gefäss war aus Messing, an seiner Bodenfläche ebenfalls möglichst glatt abgeschliffen,

---

[15]) Winkelmann, Wied. Ann. Bd. XXIX (1886), p. 68.

und ragte ungefähr 8 *cm* über den Deckel des Apparates heraus. Es trug einen strengpassenden Deckel mit zwei Löchern *C* und *D*. Durch das Loch *D* war ein kupfernes Rohr, welches im Innern mehrere schraubenförmige Windungen machte, und bis auf den Boden reichte, zur Einleitung des Dampfes eingeführt; die Oeffnung war etwas weiter als das Rohr, so dass dieses nur ganz lose darin steckte, eine Einrichtung, die den Zweck hatte, die Uebertragung etwaiger Erschütterungen auf das Siedegefäss und damit auf die Kupferplatten zu verhindern. Durch das Loch *C* konnte der Dampf entweichen. Das Kupferrohr war durch einen Kautschukschlauch mit einem etwas oberhalb neben dem ganzen Apparate stehenden Dampfentwicklungsgefässe verbunden.

Die drei zur Verwendung gekommenen Kupferplatten I, II, III hatten folgende Dimensionen:

	I.	II.	III.
Durchmesser:	15·80	15·80	15·80 *cm*
Dicke:	1·40	1·40	1·39 *cm*.

Die Platten waren sorgfältig glatt geschliffen und stark vergoldet, und hatten seitlich 5 *cm* tiefe und 0·6 *cm* weite Bohrungen zur Einführung der Thermometer.

Auf die Messingplatte im Boden des Apparates wurde nun zunächst, nachdem sie mit der Libelle horizontal gestellt war, die Platte III aufgelegt, hierauf kamen drei entsprechende Glasplättchen, auf diese Platte II, dann wieder drei Glasplättchen und auf diese Platte I; in diese drei Platten wurden drei Thermometer, auf die ich später noch ausführlicher zurückkomme, gesteckt, und, um die Temperatur der obersten Platte nicht zu hoch zu erhalten, wurden auf Platte I nochmals drei Glasplättchen, und auf diese eine vierte Kupferplatte von denselben Dimensionen wie die anderen, die aber nicht vergoldet war, was übrigens keine Bedeutung hat, gelegt, auf welche letztere dann erst das Siedegefäss zu stehen kam. Zwischen Platte II und III wurde dann die zu untersuchende Flüssigkeit mittelst einer an

der Spitze etwas umgebogenen Pipette einfliessen gelassen, und füllte dann, wenn die Platten vorher gut gereinigt und getrocknet waren, den ganzen Raum zwischen den Platten bis an den Rand gleichmässig aus, ohne Luftblasen zu bilden. Nachdem der Deckel auf den Apparat gelegt war, wurde das Siedegefäss durch die obere Oeffnung in demselben auf die oberste Kupferplatte genau aufgesetzt und Dampf einströmen gelassen, während gleichzeitig die untere Messingplatte von unten von einem kräftigen Strahle der Wasserleitung gekühlt wurde. Damit das Wasser gleichmässig abfliesse, war um den Rand der Messingplatte nach unten zu ein cylindrischer Fortsatz aus Blech angelöthet, der etwa 4 *cm* hoch war.

Die Beobachtung der Temperatur an den drei Thermometern, die alle drei übereinander in der Richtung einer Diagonale des Kastens angeordnet waren, geschah aus einiger Entfernung vermittelst eines Fernrohres.

Zur Beobachtung der Temperatur der Umgebung der Platten befanden sich im Innern des Kastens drei Thermometer, wovon einer in 0·1 Grade, die beiden andern in ganze Grade getheilt waren. Sie waren so vertheilt, dass sich der eine mit seinem Quecksilbergefässe nahe an der äusseren Glaswand des Kastens, der zweite ungefähr in der Mitte zwischen dieser und den Kupferplatten, und der dritte mit seinem Gefässe ganz nahe an den Kupferplatten befand. Alle drei waren horizontal und genau in der Höhe der mittleren Kupferplatte (II) aufgestellt.

Es wurde natürlich auch dafür Sorge getragen, den Apparat immer in möglichst derselben Temperatur zu erhalten und vor Erwärmung von aussen durch Strahlung zu schützen. Die Versuche wurden daher in einem Souterrain - Locale des physikalischen Institutes angestellt und für möglichst constante Temperatur der Umgebung Sorge getragen. Gegen etwaige Strahlung von dem Dampfentwicklungsgefässe aus wurde der Apparat durch einen Pappschirm geschützt, und überdies befand sich dasselbe viel höher als der Apparat. Bei denjenigen Versuchen, bei

welchen die Thermometer künstlich beleuchtet wurden, wurde zwischen die zur Beleuchtung dienende Lampe und den Apparat ein Schirm eingeführt, der aus zwei ungefähr 8 *cm* von einander entfernten Glastafeln bestand, die so aufgestellt waren, dass zwischen ihnen die Luft frei nach allen Seiten circuliren konnte.

Die zur Verwendung kommenden Glasplättchen waren in vier verschiedenen Dicken hergestellt von ungefähr 0·2, 0·1, 0·05 und 0·025 *cm*. Dieselben wurden noch auf's genaueste mit einem Abbe'schen Mikrometer mit mikroskopischer Ablesung, welches Messungen bis zu einem Zehntausendstel Millimeter gestattet, gemessen. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt: die letzte Decimale ist corrigirt.

I. Plättchen von circa 2 *mm* Dicke und circa 4 *qmm*.

	a	*b*	*c*	*d*
Dicke:	0·2014	0·2012	0·2014	0·2016 *cm*.

II. Plättchen von circa 1 *mm* Dicke und circa 3·5 *qmm*.

	a	*b*	*c*	*d*
Dicke:	0·1056	0·1050	0·1049	0·1052 *cm*.

III. Plättchen von circa 0·5 *mm* Dicke und circa 3 *qmm*.

	a	*b*	*c*	*d*
Dicke:	0·0497	0·0496	0·0494	0·0493 *cm*.

IV. Plättchen von circa 0·25 *mm* Dicke und circa 3 *qmm*.

	a	*b*	*c*	*d*
Dicke:	0·0232	0·0260	0·0246	0·0234 *cm*.

§. 3. Die Mischungen.

Die Mischungen wurden aus destillirtem Wasser und absolutem Alkohol von 99·5 Procent hergestellt, und zwar mit einem von zehn zu zehn Gewichtsprocenten fortschreitenden Alkoholgehalt. Das specifische Gewicht der so erhaltenen neun Mischungen wurde mit der Mohr'schen Flüssigkeitswage und zur

Controle bei einigen mit dem Pyknometer bestimmt und findet sich in folgender Tabelle zusammengestellt. Die unter der Rubrik *p* stehenden Zahlen bedeuten fortan immer den Alkoholgehalt der Mischung in Gewichtsprocenten.

p	*s* mit der Mohr'schen Wage Temperatur 15·5°	*s* mit d. Pyknometer Temperatur 17·5°
10	0·9835	0·9840
20	0·9710	—
30	0·9575	—
40	0·9405	0·9396
50	0·9193	—
60	0·8965	—
70	0·8742	0·8734
80	0·8580	—
90	0·8245	0·8235

§. 4. Vergleichung der Thermometer.

Die drei Thermometer, welche zur Einführung in die drei Kupferplatten bestimmt waren, hatten an ihrem unteren cylindrischen Ende einen Durchmesser von etwa 0·5 *cm* auf eine Länge von 5 *cm*; dann erweiterte sich das äussere Rohr und von diesem Punkte an begann die Scala. Die ganze Länge der Thermometer betrug zwischen 36 und 40 *cm*, die Länge der Quecksilbergefässe 2·0 bis 2·5 *cm*. Das für die oberste Platte bestimmte reichte von 35° bis 75° und war in 0·2 Grade getheilt, das zweite von 10° bis 40° in 0·1 Grade getheilt, und das dritte von —5° bis +25° in 0·2 Grade getheilt. Die cylindrischen Gefässe der Thermometer waren bis auf eine Länge von 5 *cm* mit feinem Kupferdraht umwickelt, damit sie streng in die Löcher der Platten passten.

Diese drei Thermometer wurden sorgfältig vor und nach den damit angestellten Versuchen mit einem im hiesigen physikalischen Institute vorhandenen Normalthermometer verglichen. Dieses Normalthermometer ist genau verglichen mit dem ebendaselbst befindlichen Haupt-Normalthermometer, dessen Angaben von der kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission in Berlin geprüft sind, und überdies auf das Luftthermometer reducirt wurden.

Mit dem zuerst erwähnten Normalthermometer (Nr. 755) habe ich nun meine Thermometer sowohl ganz eingetaucht, als nur 5 *cm* eingetaucht in einem doppelwandigen Gefässe, das mit guten Rührvorrichtungen versehen war, verglichen. Bei dem dritten Thermometer wurde auch eine Nullpunktsbestimmung ausgeführt. Es wurden ferner die Correctionen des herausragenden Fadens berechnet, und sämmtliche anzubringende Correcturen stellten sich z. B. bei dem obersten Thermometer (Nr. 1302) von fünf zu fünf Graden in folgender Weise dar: Die erste Rubrik enthält die Grade, die zweite die Correctur des herausragenden Fadens, die dritte die aus dieser letzteren und den Resultaten der Vergleichung sich ergebende Gesammtcorrectur, und die letzte die richtige Ablesung in dem Intervall von 35° bis 60°. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Angaben des Thermometers um die betreffenden Beträge zu hoch sind.

35°	+ 0·04	— 0·13	34·87°
40°	+ 0·08	— 0·17	39·83°
45°	+ 0·11	— 0·16	44·84°
50°	+ 0·16	— 0·14	49·86°
55°	+ 0·21	— 0·15	54·85°
60°	+ 0·26	— 0·09	59·91°

Die Gesammtcorrectionen der drei Thermometer in den Intervallen, in denen sie zur Anwendung kamen, sind folgende:

Thermometer (Nr. 1302)
für Platte I.

Grade	Gesammt-Correction	Richtige Ablesung
40	— 0·17	39·83
41	— 0·16	40·84
42	— 0·16	41·84
43	— 0·16	42·84
44	— 0·16	43·84
45	— 0·16	44·84
46	— 0·15	45·85
47	— 0·15	46·85
48	— 0·15	47·85
49	— 0·14	48·86
50	— 0·14	49·86
51	— 0·15	50·85
52	— 0·14	51·86
53	— 0·15	52·85
54	— 0·14	53·86
55	— 0·15	54·85
56	— 0·13	55·87
57	— 0·11	56·89
58	— 0·10	57·90
59	— 0·09	58·91

Thermometer (Nr. 1394)
für Platte II.

Grade	Gesammt-Correction	Richtige Ablesung
10	— 0·27	9·73
11	— 0·27	10·73
12	— 0·28	11·72
13	— 0·30	12·70
14	— 0·30	13·70
15	— 0·30	14·70
16	— 0·30	15·70
17	— 0·30	16·70
18	— 0·30	17·70
19	— 0·31	18·69
20	— 0·32	19·68
21	— 0·35	20·65
22	— 0·36	21·64
23	— 0·37	22·63
24	— 0·39	23·61
25	— 0·41	24·59

Thermometer (Nr. 1301)
für Platte III.

Grade	Gesammt-Correction	Richtige Ablesung
7	— 0·08	6·92
8	— 0·08	7·92
9	— 0·07	8·93
10	— 0·08	9·92
11	— 0·08	10·92
12	— 0·09	11·91
13	— 0·09	12·91
14	— 0·09	13·91
15	— 0·11	14·89
16	— 0·12	15·88
17	— 0·12	16·88
18	— 0·12	17·88
19	— 0·13	18·87
20	— 0·12	19·88

Die mittlere Tabelle weist durchwegs eine ziemlich bedeutende Correctur auf: bei der zweiten Vergleichung hatte sich nämlich an diesem Thermometer eine Differenz von 0·2° gegen die erste Vergleichung gezeigt, die offenbar in einer Verschiebung der Scala zu suchen war, da die Thermometer aus Jenaischem Normalglas verfertigt waren, welches fast gar keinen Veränderungen ausgesetzt ist. Zwischen der ersten Vergleichung und den ersten verwendbaren Versuchen lag nämlich ein Zwischenraum von mehreren Monaten, und ich habe zum Schlusse durch eine Reihe von unter genau denselben Verhältnissen angestellten Wiederholungsversuchen constatirt, dass diese Verschiebung in dieser Zeit, also vor sämmtlichen zur Berechnung verwendeten Versuchen, stattgefunden haben müsse. Ich will nur einen davon als Beispiel und Beweis hier anführen: So ergab der mit der zehnprocentigen Mischung angestellte Versuch vom 15. November 1887, einer der ersten, die verwendet wurden, als Resultat $K = 18 \cdot 98$, und ein unter genau denselben Verhältnissen nach Beendigung sämmtlicher Versuche und nach der zweiten Vergleichung der Thermometer angestellte Versuch vom 7. Januar 1888 $K = 19 \cdot 01$, also eine recht gute Uebereinstimmung, während eine Verschiebung des mittleren Thermometers um 0·2° im Resultate eine Differenz von 4 Procent und darüber ergeben müsste. Damit ist erwiesen, dass schon bei den ersten Versuchen diese Verschiebung eingetreten war, und somit für alle Versuche die Correctionen nach obenstehenden Tabellen vorgenommen werden müssen.

§. 5. Berechnung der Versuche.

Nehmen wir an, es sei der Zwischenraum zwischen Platte I und II mit Luft, deren Wärmeleitungsvermögen als bekannt vorausgesetzt wird, und auf welche die Leitungsfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit bezogen wird, der Zwischenraum zwischen Platte II und III mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt,

so wird, nachdem durch längere Zeit hindurch der obersten Platte Wärme zugeführt und die unterste von der Wasserleitung gekühlt wird, ein stationärer Zustand eintreten, d. h. es wird, wenn man zunächst von der Wärmeabgabe der mittleren Platte nach aussen absieht, dieselbe Wärmemenge, die von Platte I nach Platte II fliesst, auch von dieser letzteren nach Platte III fliessen, und daher sowohl die Temperatur der mittleren Platte, als auch die der oberen und unteren constant bleiben. Es seien dann T_1, T_2 und T_3 die respectiven Temperaturen der Kupferplatten I, II und III, die Entfernung zwischen Platte I und II sei e_1, die zwischen II und III e_2, k_1 die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft, k_2 die Leitungsfähigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit im unteren Zwischenraume, S endlich der kreisförmige Querschnitt einer Kupferplatte, so ist die Wärmemenge W, die in der Zeiteinheit von Platte I nach II strömt:

$$W = S k_1 \frac{T_1 - T_2}{e_1};$$

die Wärmemenge, die von Platte II nach Platte III strömt:

$$W' = S k_2 \frac{T_2 - T_3}{e_2},$$

und da, wenn der stationäre Zustand eingetreten ist, $W = W'$ ist, so ist

$$k_1 \frac{T_1 - T_2}{e_1} = k_2 \frac{T_2 - T_3}{e_2}$$

und

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e_2 (T_1 - T_2)}{e_1 (T_2 - T_3)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Diese Gleichung ist jedoch nur in erster Annäherung richtig. W ist nicht genau gleich W', wenn man berücksichtigt, dass von der mittleren Platte ein Theil der Wärme durch Leitung nach aussen an die umgebende Luft abgegeben wird. Die Gleichgewichtsbedingung für die Wärmeströmung lautet dann:

$$W = L + W',$$

worin L die von der mittleren Platte durch Leitung nach aussen abgegebene Wärmemenge bedeutet. Diese Wärmemenge ist aber proportional der Oberfläche der Kupferplatte, die nach aussen zur

Wirksamkeit kommt, d. h. der cylindrischen Fläche A der mittleren Platte und der Temperaturdifferenz zwischen der Umgebung und der mittleren Platte. Nennt man die Temperatur der Umgebung T_0, so ist:

$$L = h \, . \, A \, . \, (T_2 - T_0),$$

wenn h die äussere Wärmeleitung des Kupfers bedeutet. Berücksichtigt man ferner noch, dass sowohl für Luft, als auch für die Flüssigkeit die Leitungsfähigkeit eine Function der Temperatur von der Form $k = k_0 \, (1 + \alpha t)$ ist, so lautet schliesslich die vollständige Gleichgewichtsbedingung:

$$(2) \quad S k_1 \left(1 + \frac{T_1 + T_2}{2} \alpha_1\right) \frac{T_1 - T_2}{e_1} - h A \, (T_2 - T_0) = \\ = S k_2 \left(1 + \frac{T_2 + T_3}{2} \alpha_2\right) \frac{T_2 - T_3}{e_2}.$$

Hier bedeutet α_1 den Temperaturcoëfficient der Luft, α_2 den Temperaturcoëfficient der Flüssigkeit.

Hieraus folgt:

$$(3) \quad \frac{k_2 \left(1 + \frac{T_2 + T_3}{2} \alpha_2\right)}{k_1} = \\ = \left(1 + \frac{T_1 + T_2}{2} \alpha_1\right) . \frac{e_2 \, (T_1 - T_2)}{e_1 \, (T_2 - T_3)} \left\{1 - \frac{h A e_1 \, (T_2 - T_0)}{S k_1 \left(1 + \frac{T_1 + T_2}{2} \alpha_1\right) (T_1 - T_2)}\right\}.$$

Durch die Formel $\dfrac{k_2 \left(1 + \frac{T_2 + T_3}{2} \alpha_2\right)}{k_1} = K$ ist das Verhältniss der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit für die betreffende Temperatur, bei der sie untersucht wurde, zur Leitungsfähigkeit der Luft gegeben. Nach dieser Gleichung (3) wurden die relativen, auf Luft $= 1$ bezogenen Werthe K der untersuchten Mischungen berechnet, und angenommen, dass für den Fall, der ziemlich oft eintrat, dass die Temperatur der Umgebung T_0 grösser war als die Temperatur T_2 der mittleren Platte, wodurch der Ausdruck in der Klammer grösser als 1 wird, die äussere Wärmeleitungsfähigkeit h dieselbe bleibt, und von der mittleren Platte eine ebenso grosse Wärmemenge aufgenommen

wird, als im entgegengesetzten Falle, wo $T_2 > T_0$, abgegeben. Für α_1 wurde der von Hrn. Winkelmann[16]) gefundene Werth $\alpha_1 = 0{\cdot}00206$, für h der von ihm in derselben Abhandlung ermittelte Werth $h = 0{\cdot}000145$ und für k_1 der Werth $k_1 = 0{\cdot}0000525$ eingesetzt. Für die anderen vorkommenden Grössen ergibt sich aus den früher erwähnten Dimensionen $A = 69{\cdot}48$ *qcm* und $S = 196{\cdot}03$ *qcm*, und daher ist der für alle Versuche gleich bleibende Quotient:

$$\frac{hA.}{Sk_1} = 0{\cdot}978.$$

§. 6. Beschreibung der Versuche.

Die einzelnen Versuche verliefen in folgender Weise: Nachdem der Apparat zusammengestellt und die Flüssigkeit eingefüllt war, wurde in das Siedegefäss Dampf einströmen gelassen, und von unten durch Wasser gekühlt. Das untere Thermometer in Platte III nahm dann nach sehr kurzer Zeit einen constanten Stand an, und blieb auch, da das Zuströmen des Wassers sehr gleichmässig erfolgte, während fast des ganzen Versuches sehr constant. Im oberen Gefässe, welches, wie schon erwähnt, durch eine Luftschicht von je nach Bedarf 0·1 oder 0·05 *cm* von der obersten Platte I getrennt war, condensirte sich zuerst der einströmende Dampf, der weiter folgende durchströmte dieses Condensationswasser, und erhielt es auf constanter Siedetemperatur. Darauf nahm auch die Platte I eine constante Temperatur an. Am längsten stieg die Temperatur der Platte II, und erst wenn diese nur geringe oder gar keine Schwankungen zeigte, war der stationäre Zustand eingetreten. Es wurden nun mit Hilfe des Fernrohrs Ablesungen der drei Temperaturen T_1, T_2, T_3 von zwei zu zwei Minuten gemacht, und auch ungefähr alle acht bis zehn Minuten die Temperatur der Umgebung an den drei Ther-

[16]) Winkelmann, Wied. Ann. Bd. XXIX (1886), p. 101.

mometern im Innern des Kastens abgelesen. Um den Eintritt des stationären Zustandes genau zu präcisiren, wurden die Differenzen $\Delta_1 - \Delta_2$ gebildet, wenn $\Delta_1 = T_1 - T_2$, $\Delta_2 = T_2 - T_3$ ist. Waren diese Differenzen $\Delta_1 - \Delta_2$ und die Temperatur T_1 und T_3 möglichst constant, so wurden diese Ablesungen zur Berechnung verwendet. Dieser stationäre Zustand dauerte durchschnittlich sechs bis zehn Minuten, bei den alkoholreicheren Mischungen kürzer als bei den alkoholärmeren. Hierauf nahmen nicht, wie zu erwarten war, die drei Temperaturen wieder ab, sondern die Temperatur der mittleren Platte stieg noch weiter, was dadurch zu erklären ist, dass eine theilweise, nach längeren Versuchen auch deutlich sichtbare Verdampfung der Flüssigkeit und dadurch eine Abnahme der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeitsschicht, weil ihr Querschnitt kleiner wurde, eintrat, welche eine Temperaturerhöhung der mittleren Platte zur Folge haben musste. Manchmal trat auch nach kurzem Steigen des mittleren und auch theilweise der beiden anderen Thermometer ein zweites Mal ein stationärer Zustand ein, und es wurden dann aus beiden Gruppen von Ablesungen wenig differirende Werthe gewonnen und aus beiden das Mittel genommen.

Zunächst will ich eine fortlaufende Versuchsreihe, die sich über sämmtliche Mischungen, sowie Wasser und Alkohol erstreckt, ausführlich mittheilen.

Bei dieser Versuchsreihe war oberhalb der Platte I noch eine Luftschicht von 0·05 *cm*.

Die Entfernung zwischen I und II, d. h. die Dicken der Glasplättchen waren 0·0494, 0·0497, 0·0496 *cm*, im Mittel:

$$e_1 = 0{\cdot}0496 \ cm.$$

Für den Zwischenraum zwischen II und III betrugen sie 0·1050, 0·1049, 0·1052 *cm*, im Mittel:

$$e_2 = 0{\cdot}1050 \ cm.$$

In den folgenden Tabellen enthält die erste Colonne die Zeit in Minuten, dann folgen die drei Ablesungen der Umgebungstemperatur, ferner die Temperaturen T_1, T_2, T_3 der

Platten I, II, III, die Differenzen $\Delta_1 = T_1 - T_2$, $\Delta_2 = T_2 - T_3$ und die Differenz $\Delta_1 - \Delta_2$. Am Fusse sind die Mittelwerthe angegeben, und unter diesen dieselben Werthe mit Rücksicht auf die Thermometer corrigirt. Unterhalb sind dann noch die mittleren Temperaturen der Luft und der Flüssigket $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ und $\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$ angegeben, sowie der für K gewonnene Werth. Wo ein Versuch zwei Berechnungen ermöglichte, sind beide angegeben.

Versuch 76.

Wasser. 7. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0				54·76	14·01	9·40	40·75	4·61	36·14
2				54·76	14·01	9·40	40·75	4·61	36·14
4	18·0	18·0	18·4	54·76	14·01	9·40	40·75	4·61	36·14
6				54·77	14·01	9·40	40·76	4·61	36·15
8				54·76	14·01	9·40	40.75	4·61	36·14
Mittel				54·76	14·01	9.40	40·75	4·61	
corrig.	18·13			54·61	13.71	9·33	40·90	4·38	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 34 \cdot 16.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 11 \cdot 52,$

$K = 22 \cdot 19$

Versuch 75*a*.

$p = 10.$ 7. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	18·9	19·0	19·0	55·00	14·64	9·58	40·36	5·06	35·30
2				55·00	14·64	9·58	40·36	5·06	35·30
4				55·00	14·65	9·58	40·35	5·07	35·28
6				55·01	14·65	9·59	40·36	5·06	35·30
Mittel				55·00	14·64	9·58	40·36	5·06	
corrig.	19·00			54·85	14·34	9·50	40·51	4·84	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 34 \cdot 59.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 11 \cdot 92.$

$K = 19 \cdot 96$

Versuch 75 b.

$p = 10.$

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	18·8	18·9	19·0	55·20	14·69	9·60	40·51	5·09	35·42
2				55·20	14·69	9·60	40·51	5·09	35·42
4				55·20	14·69	9·60	40·51	5·09	35·42
6				55·21	14·70	9·60	40·51	5·10	35·41
8				55·21	14·70	9·60	40·51	5·10	35·41
Mittel				55.20	14·69	9·60	40·51	5·09	
corrig.		18·9		55·05	14·39	9·52	40·66	4·87	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 34 \cdot 72.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 11 \cdot 95.$

$\underline{K = 20 \cdot 01}$

Versuch 74.

$p = 20.$ 6. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	19·2	19·2	19·9	55·21	15·31	9·74	39·90	5·57	34·33
2				55·21	15·32	9·74	39·89	5·58	34·31
4				55·20	15·32	9·74	39·88	5·58	34·30
6				55·20	15·32	9·74	39·88	5·58	24·30
8	19·4	19·5	20·0	55·20	15·32	9·74	39·88	5·58	34·30
10				55·20	15·32	9·74	39·89	5·57	34·32
Mittel				55·20	15·32	9·74	39·88	5·58	
corrig.		19·35		55·05	15·02	9·66	40·03	5·36	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 35 \cdot 03.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12 \cdot 34.$

$\underline{K = 17 \cdot 81}$

Versuch 73*a*.

$p = 30.$ 6. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	20·0	20·3	19·7	55·00	15·49	9·39	39·51	6·10	33·41
2				55·00	15·50	9·40	39·50	6·10	33·40
4				55·00	15·50	9·40	39·50	6·10	33·40
6				55·01	15·52	9·42	39·49	6·10	33·39
Mittel				55·00	15·50	9·40	39·50	6·10	
corrig.	20·00			54·85	15·20	9·33	39·65	5·87	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 35{\cdot}02,\qquad \frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12{\cdot}26.$

$\underline{K = 16{\cdot}17}$

Versuch 73*b*.

$p = 30.$

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	20·0	20·6	20·0	55·38	15·66	9·53	39·72	6·13	33·59
2				55·40	15·67	9·54	39·73	6·13	33·60
4				55·40	15·68	9·55	39·72	6·13	33·59
6				55·40	15·69	9·55	39·71	6·14	33·57
8	20·3	20·8	20·1	55·42	15·70	9·55	39·72	6·15	33·57
Mittel				55·40	15·68	9·54	39·72	6·14	
corrig.	20·28			55·25	15·38	9·46	39·87	5·92	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 35{\cdot}31.\qquad \frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12{\cdot}42.$

$\underline{K = 16{\cdot}15}$

Versuch 72 *a*.

$p = 40.$ 6. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	17·7	18·2	18.5	55·56	16·37	9·73	39·19	6·64	32·55
2				55·57	16·39	9·74	39·18	6·65	32·53
4				55·57	16·39	9·74	39·18	6·65	32·53
6				55·57	16·40	9·74	39·17	6·66	32·51
8				55·57	16·40	9·74	39·17	6·66	32·51
Mittel				55·57	16·39	9·74	39·18	6·65	
corrig.	18·13			55·44	16·09	9·66	39·35	6·43	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 35{\cdot}76.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12{\cdot}87.$

$\underline{K = 14{\cdot}23}$

Versuch 72 *b*.

$p = 40.$

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	17·9	18·5	18·7	55·31	16·46	9·75	38.85	6·71	32·14
2				55·30	16·46	9·76	38·84	6·70	32·14
4				55·30	16·47	9·76	38·83	6·71	32·12
6				55·30	16·48	9·76	38·82	6·72	32·10
8				55·30	16·49	9·76	38·81	6·73	32·08
Mittel				55·30	16·47	9·76	38·83	6·71	
corrig.	18·36			55·15	16·17	9·68	38·98	6·49	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 35{\cdot}66.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12{\cdot}92.$

$\underline{K = 13{\cdot}98}$

Versuch 71.

$p = 50$. 6. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0				56·00	16·96	9·24	39·04	7·72	31·32
2				56·00	16·97	9·24	39·03	7·73	31·30
4	18·6	19·3	18·9	56·00	16·99	9·24	39·01	7·75	31·26
6				56·00	17·00	9·24	39·00	7·76	31·24
8				56·00	17·00	9·24	39·00	7·76	31·24
10				56·00	17.02	9·24	38·98	7·78	31·20
Mittel				56·00	16·99	9·24	39·01	7·75	
corrig.	18·93			55·87	16·69	9·17	39·18	7·52	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 36{\cdot}28.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 12{\cdot}93.$

$\underline{K = 12{\cdot}17}$

Versuch 69.

$p = 60$. 5. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	17·85	18·6	18·75	56·20	17·79	9·24	38·41	8·55	29·86
2				56·20	17·80	9·24	38·40	8·56	29·84
4				56·20	17·81	9·24	38·39	8·57	29·82
6				56·20	17·83	9·24	38·37	8·59	29·78
Mittel				56·20	17·81	9·24	38·39	8·57	
corrig.	18·40			56·05	17·51	9·17	38·54	8·34	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 36{\cdot}78.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 13{\cdot}34.$

$\underline{K = 10{\cdot}63}$

Versuch 68.

$p = 70.$ 3. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	18·4	19·0	18·9	57·20	18·97	9·63	38·23	9·34	28·89
2				57·21	18·99	9·63	38·22	9·36	28·86
4				57·22	19·00	9·63	38·22	9·37	28·85
6				57·22	19·01	9·63	38·21	9·38	28·83
Mittel				57·21	18·99	9·63	38·22	9·36	
corrig.		18·77		57·10	18·68	9·55	38·42	9·13	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 37 \cdot 89.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 14 \cdot 11.$

$K = 9 \cdot 60$

Versuch 67.

$p = 80.$ 3. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	19·2	19·9	19·7	57·78	20·00	9·33	37·78	10·67	27·11
2				57·80	20·02	9·33	37·78	10.69	27·09
4				57·80	20·04	9·33	37·76	10·71	27·05
6				57·81	20·07	9·34	37·74	10·73	27·01
Mittel				57·80	20·04	9·33	37·76	10·71	
corrig.		19·60		57·70	19·72	9·26	37·98	10·46	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 38 \cdot 71.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 14 \cdot 49.$

$K = 8 \cdot 29$

Versuch 66.

$p = 90.$ 1. December 1887.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	17·4	18·0	18·6	58·39	21·17	9·28	37·22	11·89	25·33
2				58·40	21·20	9·28	37·20	11·92	25.28
4				58·40	21·22	9·28	37·18	11·94	25·24
6				58·42	21·26	9·29	37·16	11·97	25·19
Mittel				58·40	21·21	9·28	37·19	11·93	
corrig.		18·00		58·30	20·86	9·21	37·44	11·65	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 39·58.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 15·03.$

$\underline{K = 7·11}$

Versuch 105.

Alkohol. 11. Januar 1888.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0	18·0	18·4	18·9	57·38	20·77	8·18	36·61	12·59	24·02
2				57·39	20·75	8·18	36·64	12·57	24·07
4				57·39	20·75	8·18	36·64	12·57	24·07
6				57·40	20·76	8·18	36·64	12·58	24·06
Mittel				57·39	20·76	8·18	36·63	12·58	
corrig.		18·43		57·28	20·41	8·10	36·87	12·31	

$\frac{1}{2}(T_1 + T_2) = 38·84.$ $\frac{1}{2}(T_2 + T_3) = 14·25.$

$\underline{K = 6·68}$

Die Resultate sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt. t bedeutet die Temperatur der Flüssigkeit $\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$.

Tabelle I.

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	t	K
0	18·13	54·61	13·71	9·33	40·90	4·38	11·52	22·19
10	19·00	54·85	14·34	9·50	40·51	4·84	11·92	19·96
	18·90	55·05	14·39	9·52	40·66	4·87	11·95	20·01
20	19·35	55·05	15·02	9·66	40·03	5·36	12·34	17·81
30	20·00	54.85	15·20	9·33	39·65	5·87	12·26	16·17
	20·28	55·25	15·38	9·46	39·87	5·92	12·42	16·15
40	18·13	55·44	16·09	9·66	39·35	6·43	12·87	14·23
	18·36	55·15	16·17	9·68	38·98	6·49	12·92	13·98
50	18·93	55·87	16·69	9·17	39·18	7·52	12·93	12·17
60	18·40	56·05	17·51	9·17	38·54	8·34	13·34	10·63
70	18·77	57·10	18·68	9·55	38·42	9·13	14·11	9·60
80	19·60	57·70	19·72	9·26	37·98	10·46	14·49	8·29
90	18·00	58·30	20·86	9·21	37 44	11·65	15·03	7·11
100	18·43	57·28	20·41	8·10	36·87	12·31	14·25	6·68

Die Werthe K stellen das Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeit bei der Temperatur t (obige Tabelle, vorletzte Colonne) bezogen auf Luft von 0^0 als Einheit dar.

In sämmtlichen Versuchen sind die Temperaturen T_1 und T_3 der obersten und untersten Platte ziemlich unveränderlich, auch die Temperatur der mittleren Platte schwankt bei allen Versuchen (mit Ausnahme eines einzigen, wo die Schwankung

0·09° beträgt) um nicht mehr als 0·06°. Die Temperatur der Umgebung variirt sehr wenig, nur zwischen 18° und 20° und auch die Temperaturen der Mischungen, auf welche sich die Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit beziehen, liegen in einem Intervalle von vier Grad, nämlich 11° bis 15°.

Die Dauer des stationären Zustandes ist im Durchschnitte sechs bis zehn Minuten, bei den alkoholreicheren Mischungen ist sie etwas kürzer, weil hier der Einfluss der Verdampfung sich früher geltend macht, immerhin aber lang genug, um eine sichere Berechnung zu ermöglichen. Um hierin ganz sicher zu gehen, wurde beispielsweise beim absoluten Alkohol, bei welchem der Einfluss der Verdampfung am grössten ist, und dessen Untersuchung überhaupt die meisten Schwierigkeiten bietet, der Versuch in doppelter Weise angestellt. Zuerst wurde ein Versuch wie gewöhnlich angestellt, indem man Wasserkühlung und Dampfzuleitung zu gleicher Zeit in Gang setzte, so dass die Temperaturen aller drei Platten bis zum Eintritte des stationären Zustandes continuirlich stiegen. Das zweite Mal wurde die Wasserkühlung noch vor dem Eintritte des stationären Zustandes abgestellt, so dass nun alle drei Thermometer über ihren gewöhnlichen Stand hinausstiegen. Dann wurde die Wasserkühlung wieder in Gang gesetzt, und die Temperaturen sanken bis auf einen constanten Stand. Auf diese Weise wurde der Werth in zwei Grenzen eingeschlossen, und beide Versuche lieferten ziemlich gut übereinstimmende Resultate. Im Folgenden sind zwei solche Versuche angeführt; um den Verlauf ersichtlich zu machen, ist eine längere Reihe von Beobachtungen angeführt, es wurden jedoch nur die zwischen den Doppelstrichen befindlichen Ablesungen zur Berechnung verwendet.

Versuch 112.

Alkohol. 14. Januar 1888.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0				43·57	16.95	8·01	26·62	8·94	17·68
2				43·58	16·94	8·02	26·64	8·92	17·72
4				43·58	16·96	8·04	26·62	8·92	17·70
6	17·0	17·5	17·9	43·57	17·00	8·10	26·57	8·90	17·67
8				43·57	17·04	8·11	26·53	8·93	17·60
10				43·57	17·08	8·13	26·49	8·95	17·54
12				43·57	17·12	8·17	26·45	8·95	17·50
14				43·59	17·19	8·20	26·40	8·99	17·41

$K = 6·58$

Versuch 113.

Alkohol. 14. Januar 1888.

t	T_0			T_1	T_2	T_3	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1 - \Delta_2$
m									
0				43·55	17·34	8·01	26·21	9·33	16·88
2				43·55	17·30	8·02	26·25	9·28	16·97
4				43·50	17·28	8·06	26·22	9·22	17·00
6	18·7	18·9	18·9	43·48	17·24	8·10	26·24	9·14	17·10
8				43·47	17·21	8·10	26·26	9·11	17·15
10				43·47	17·18	8·11	26·29	9·07	17·22
12				43·48	17·13	8·14	26·35	8·99	17·36
14				43·48	17·10	8·16	26·38	8·94	17·44

$K = 6·45$

Bei dem zweiten Versuche ist deutlich ersichtlich, dass die Tempernturen T_1 und T_2 abnehmen. Nur bei T_3 ist das Minimum schon etwas früher eingetreten, und es ist in den hier angeführten Ablesungen bereits wieder in der Zunahme begriffen.

Ausser dieser bereits angeführten Versuchsreihe, habe ich noch weitere vier Versuchsreihen angestellt, einestheils um noch weiteres Beobachtungsmaterial zu gewinnen, anderntheils um die Methode darauf hin zu prüfen, ob die Resultate unabhängig seien:

1. von der absoluten Entfernung e_2, d. h. von der Dicke der Flüssigkeitsschicht,
2. von dem Verhältnisse der Entfernungen $e_1 : e_2$.

Zunächst seien also diese Versuchsreihen in ihrer chronologischen Reihenfolge angeführt. Es sind dies: eine Versuchsreihe unter denselben Verhältnissen, wie die schon ausführlich erwähnte, eine weitere mit den Entfernungen $e_1 = 0{\cdot}0496$ und $e_2 = 0{\cdot}2014$ *cm*, und einer über Platte I befindlichen Luftschicht von ungefähr $0{\cdot}1$ *cm*, ferner zwei Versuchsreihen mit den Entfernungen $e_1 = 0{\cdot}0246$ und $e_2 = 0{\cdot}0496$ *cm*, und einer Luftschicht von etwa $0{\cdot}05$ *cm*, und schliesslich eine vergleichsweise angestellte, nicht vollständige Reihe, die sich nur auf Wasser und drei Mischungen erstreckt, bei welcher das Verhältniss $e_1 : e_2$, welches bei allen andern ungefähr $1 : 2$ ist, variirt wurde, nämlich $e_1 = 0{\cdot}0246$ und $e_2 = 0.1050$ *cm* (Luftschicht ungefähr $0{\cdot}05$ *cm*).

Es sind in den folgenden Tabellen angegeben: T_0, T_1, T_2, T_3; die Differenzen $\Delta_1 = T_1 - T_2$ und $\Delta_2 = T_2 - T_3$, die mittleren Temperaturen $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ und $\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$ nach Anbringung sämmtlicher Correcturen, und der für K gefundenen Werthe. In der letzten Colonne ist schliesslich noch angegeben, wie viele in Zwischenräumen von je zwei Minuten gemachte Ablesungen zur Berechnung verwendet wurden.

Tabelle II.

$e_1 = 0 \cdot 0496\ cm.$ $e_2 = 0 \cdot 1050\ cm.$

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$	K	n
0	17·73	54·26	12·82	8·27	41·44	4·55	33·54	10·54	21·77	4
10	19·65	55·05	15·24	10·50	39·81	4·74	35·14	12·87	20·01	4
	19·70	55·26	15·29	10·52	39·97	4·77	35·27	12·90	19·97	4
20	18·90	55·05	15·64	10·45	39·41	5·19	35·34	13·04	17·89	4
30	21·35	55·78	16·40	10·56	39·38	5·84	36·09	13·48	16·21	4
40	18·90	55·48	16·82	10·29	38·66	6·53	36·15	13·55	13·78	4
50	20·15	56·04	17·81	10·29	38·23	7·52	36·92	14·05	11·88	5
60	17·83	56·07	16·71	8·09	39·36	8·62	36·39	12·40	10·55	4
70	24·10	58·85	22·99	13·82	35·86	9·17	40·92	18·41	9·15	4
80	19·40	57·90	20·57	10·31	37·33	10·26	39·23	15·44	8·21	3
90	18·70	57·91	21·68	10·21	36·23	11·47	39·79	15·94	6·96	3
100	18·28	57·70	20·38	7.94	37·32	12·44	39·04	14·16	6·69	4

Tabelle III.

$c_1 = 0\cdot0496\ cm.$ $c_2 = 0\cdot2014\ cm.$

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$	K	n
0	18·10	40·42	13·40	8·05	27·02	5·35	26·91	10·72	23·41	5
10	18·10	41·83	15·24	9·48	26·59	5·76	28·53	12·36	20·82	4
20	17·80	42.40	15·91	9·51	26·49	6·40	29·15	12·71	18·28	4
30	17·66	42·26	16·18	9·34	26·08	6·84	29·22	12·76	16·83	4
	17·86	42·45	16·39	9·42	26·06	6·97	29·42	12·90	16·51	3
40	18·06	42·24	16·64	9·15	25·60	7·49	29·44	12·89	15·09	3
50	17·81	43·36	17·90	9·17	25·46	8·73	30·63	13·53	12·55	5
60	16·61	43·84	18·58	9·13	25·26	9·45	31·21	13·85	11·14	5
70	17·35	44·45	19·67	9·22	24·78	10·45	32·06	14·44	9·83	4
80	16·83	44·46	20·06	8·87	24.40	11·19	32·26	14·46	8·87	4
	17·10	44·63	20·16	8·91	24·47	11·25	32·39	14·53	8·89	3
90	17·13	46·24	22·05	8·96	24·19	13·09	34·14	15·50	7·29	4

Tabelle IV.

$e_1 = 0·0246\ cm.$ $e_2 = 0·0496\ cm.$

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$	K	n
0	18·27	40·64	12·00	9·13	28·64	2·87	26·57	10·56	22·18	5
10	19·26	41·83	13·57	10·44	28·26	3·13	27·70	12·00	20·17	5
20	19·68	41·84	13·70	10·21	28·14	3·49	27·72	12·95	18·01	4
30	17·66	42·04	14·11	10·34	27·93	3·77	28·07	12·22	16·26	5
	17·76	42·44	14·23	10·45	28·21	3·78	28·33	12·34	16·37	4
40	17·60	42·75	14·31	9·85	28·44	4·46	28·53	12·08	13·97	6
50	19.06	42·63	14·80	9·70	27·83	5·10	28·71	12·25	12·06	5
60	18·05	43·06	15·70	9·94	27·36	5·76	29·38	12·82	10·36	6
70	17·96	43·24	16·31	9·91	26·93	6·40	29·77	13·11	9·13	4
80	18·56	44·04	16·93	9·92	27·11	7·01	30·48	13·42	8·41	4
	18·63	44·12	17·04	9·92	27·08	7·12	30·58	13·48	8·26	4
90	18·55	44·85	18·27	9·93	26·58	8·34	31·56	14·10	6·86	4
100	17·47	43·41	16·74	8·03	26·67	8·71	30·07	12·38	6·58	3

Tabelle V.

$c_1 = 0{\cdot}0246\ cm.$ $c_2 = 0{\cdot}0496\ cm.$

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_2)$	K	n
0	17·03	40·44	11·45	8·50	28·99	2·95	25·94	9·97	21·74	5
10	20·10	42·04	13·00	9·71	29·04	3·29	27·52	11·35	19·86	5
20	19·53	42·02	13·61	10·05	28·41	3·56	27·81	11·83	17·81	4
30	18·43	42·24	13·77	9·73	28·47	4·04	28·00	11·75	15·59	5
40	18·06	42·36	14·29	9·88	28·07	4·41	28·32	12·08	13·99	5
50	16·86	42·45	14·58	9·48	27·87	5·10	28·51	12·03	11·89	4
60	18·03	42·62	15·31	9·52	27·31	5·79	28·96	12·41	10·28	5
70	17·18	43·59	16·50	9·84	27·09	6·66	30·04	13·17	8·76	4
80	19·26	43·97	17·00	9·68	26·97	7·32	30·48	13·34	8·05	4
	19·17	43·86	16·89	9·68	26·97	7·21	30·37	13·28	8·17	4
90	17·12	43·94	17·28	9·40	26·66	7·88	30·61	13·34	7·24	3
100	18·80	43·31	16·91	8·02	26·40	8·89	30·11	12·46	6·45	3

Tabelle VI.

$e_1 = 0 \cdot 0246$ *cm.* $e_2 = 0 \cdot 1050$ *cm.*

p	T_0	T_1	T_2	T_3	$T_1 - T_2$	$T_2 - T_3$	$\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$	$\frac{1}{2}(T_2 + T_3)$	K	n
0	16·78	42·14	14·50	8·65	27·64	5·85	28·32	11·57	21·74	5
10	17·17	43·57	15·30	8·90	28·27	6·40	29·43	12·10	20·31	5
50	16·18	44·94	18·84	9·04	26·10	9·80	31·69	13·94	11·83	4
80	19·33	46·79	21·84	8·77	24·95	13·07	34·31	12·50	8·34	4

Vergleicht man die Versuchsreihen der Tabelle III, I und IV, die sich im Folgenden zusammengestellt finden, und bei denen die Dicke der Flüssigkeitsschicht beziehungsweise 0·2014, 0·1050 und 0·0496 beträgt, während das Verhältniss der Entfernungen $e_1 : e_2$ überall ungefähr gleich 1 : 2 ist, so sieht man, dass die Werthe der Reihe III allerdings durchwegs im Mittel um ungefähr 4 Procent grösser sind, als die der Reihe I, während sich zwischen I und IV eine Uebereinstimmung bis auf 1·6 Procent ergibt.

p.	T. III.	T. I.	T. IV.
0	23·41	22·19	22·18
10	20·82	19·98	20·17
20	18·28	17·81	18·01
30	16·67	16·16	16·31
40	15·09	14·15	13·97
50	12·55	12·17	12·06
60	11·14	10·63	10·36
70	9·83	9·60	9·13
80	8·88	8·29	8·34
90	7·29	7·11	6·86

Diese Abweichung zwischen Reihe III und I lässt sich vielleicht durch die Verdampfung der Flüssigkeit erklären, die ja mit Vergrösserung der cylindrischen Oberfläche zunehmen muss. Die Gleichgewichtsbedingung (§. 5) würde dann vollständig lauten:

$$W = L + V + W',$$

wo V die zur Verdampfung verbrauchte Wärmemenge bedeutet. Diese Verdampfung ist in erster Linie abhängig von der Oberfläche der Flüssigkeit $2r\pi . e_2$ und dieser proportional, ferner auch von der Temperatur der Flüssigkeit und noch andern Umständen, welche beide aber von Versuch zu Versuch nicht bedeutend variiren. In der Gleichung (3) würde dann noch in dem Klammerausdruck ein weiteres auf die Verdampfung bezügliches negatives Glied hinzutreten, das im Zähler das Product $e_1 . e_2$ enthält. Dieses Product beträgt aber für die Reihe III 0·0099,

für die Reihe I 0·0051, und somit wird das ganze Correctionsglied in der Klammer für die Reihe III kleiner werden als für Reihe I. und damit würden auch die Werthe der Reihe III durchwegs relativ kleiner werden als die der Reihe I. So kann diese Abweichung wenigstens theilweise ihre Erklärung durch die Verdampfung finden. Für eine Entfernung von 0·1 *cm* und darunter scheint die Verdampfung aber nicht mehr von Einfluss zu sein, denn die Abweichungen der beiden Reihen I und IV von einander sind nicht grösser als zwischen zwei unter sonst ganz gleichen Umständen angestellten, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

p.	I.	II.	*p.*	IV.	V.
0	22·19	21·77	0	22·18	21·74
10	19·98	19·99	10	20·17	19·86
20	17·81	17·89	20	18·01	17·81
30	16·16	16·21	30	16·31	15·59
40	14·15	13·78	40	13·97	13·99
50	12·17	11·88	50	12·06	11·89
60	10·63	10·55	60	10·36	10·28
70	9·60	9·15	70	9·13	8·76
80	8·29	8·21	80	8·34	8·12
90	7·11	6·96	90	6·86	7·24
100	6·68	6·69	100	6·58	6·45

Die Reihen I und II sind unter ganz gleichen Umständen angestellt, das heisst, die Entfernungen e_1 und e_2 sind dieselben, und auch die mittleren Temperaturen der Flüssigkeit weichen nicht sehr von einander ab, wie aus den Tabellen ersichtlich. Dasselbe gilt auch für die Reihen IV und V. Der mittlere Unterschied der Werthe der Reihen I und II beträgt in Procenten 1·5, bei den Reihen IV und V 2·3 Procent. Damit ist die grösste Genauigkeit gegeben, die ich überhaupt mit der Methode erreicht habe, und innerhalb dieser fallen die Unterschiede der bei verschiedenen Entfernungen angestellten Versuchsreihen wie I und IV, nämlich 1·6 Procent. Damit ist erwiesen, dass die Methode.

wenigstens für kleinere Abstände der Platten II und III von diesen unabhängig ist.

Ebenso habe ich auch nachgewiesen, dass die Methode von dem Verhältnisse der Abstände e_1 und e_2 unabhängig ist. Zu diesem Zwecke wurde die in Tabelle VI angeführte Versuchsreihe angestellt, bei der sich $e_1 : e_2$ ungefähr wie 1 : 4 verhalten. Eine Vergleichung dieser Reihe mit einer anderen mit anderem Verhältnisse der Entfernungen, z. B. Reihe V, ergibt im Mittel eine Differenz von 1·3 Procent.

p	V.	VI.	Differenz
0	21·74	21·74	—
10	19·86	20·31	2·1 Procent
50	11.89	11·83	0·5 "
80	8·12	8·33	2·6 "

Ausser der Versuchsreihe III, die durchwegs bedeutend grössere Werthe aufweist, und nur zum Vergleiche angeführt wurde, sind die übrigen bei verschiedenen Abständen ausgeführten Reihen I, II, IV und V in ziemlich guter Uebereinstimmung miteinander. Diese vier Versuchsreihen wurden denn auch nur schliesslich benützt, und aus ihnen folgende endgiltige Werthe für die relative Leitungsfähigkeit der Mischungen berechnet:

Tabelle VII.

p	K
0	21·97
10	19·99
20	17·88
30	16·07
40	13·97
50	11·99
60	10·45
70	9·16
80	8·24
90	7·04
100	6·61

Es erübrigt vielleicht noch, die von mir erhaltenen Resultate mit anderen bereits gefundenen Werthen zu vergleichen, und da es sich um relative auf Luft bezogene Werthe handelt, so sind in erster Linie die Resultate des Herrn Christiansen[17]), in Betracht zu ziehen. Derselbe erhält aus zwei verschiedenen Versuchen für Wasser die beiden Werthe $k = 21 \cdot 09$ und $k = 20 \cdot 87$. Diese Werthe sind, wie er ausdrücklich erwähnt, nicht mit dem Temperaturcoëfficienten der Luft corrigirt. Corrigirt man sie darauf hin, so erhält man $k = 22 \cdot 06$ und $k = 22 \cdot 30$, im Mittel: $k = 22 \cdot 18$, ein Werth, der mit dem von mir gefundenen Mittelwerth $K = 21 \cdot 97$ bis auf weniger als 1 Procent übereinstimmt. Für absoluten Alkohol erhält jedoch Herr Christiansen einen erheblich grösseren Werth als ich, nämlich $k = 7 \cdot 82$.

Die von Herrn F. Weber[18]) in seiner letzten diesbezüglichen Arbeit gefundenen absoluten Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit von Wasser und Alkohol sind in folgender Tabelle mit den von mir gefundenen relativen Werthen zusammengestellt:

	K	K'	$\frac{K'}{K}$
Wasser	0·0816	21·97	275
Alkohol	0·0254	6·61	260

Unter K sind die von Herrn Weber gefundenen, unter K' die von mir gefundenen Werthe angeführt; der Quotient $\frac{K'}{K}$ zeigt eine ziemlich gute Uebereinstimmung.

§. 7. Folgerungen. Das Gesetz von Weber.

Aus dem Verlaufe der für die Wärmeleitungsfähigkeit der von mir untersuchten Mischungen von Wasser und Alkohol gefundenen Werthe geht hervor, dass dieselben keine Analogie mit

---

[17]) Christiansen, Wied. Ann. Bd. XIV (1881), p. 23.

[18]) Weber. Sitzungsber. der Berl. Akad. (1885).

den für die Wärmecapacität derselben Mischungen gefundenen zeigen. Sämmtliche Werthe sind kleiner als der für Wasser gefundene Werth $K = 21 \cdot 97$, und nehmen regelmässig mit steigendem Alkoholgehalt ab. Dieser Verlauf ist aus der in Fig. 2 dargestellten Curve des Wärmeleitungsvermögens zu ersehen. Hier sind als Abscissen der Alkoholgehalt in 100 Theilen der Mischung aufgetragen, während die Ordinaten die entsprechenden relativen Werthe der Leitungsfähigkeit darstellen. Zum Vergleiche ist in derselben Figur auch die Curve der specifischen Wärmen derselben Mischungen angegeben. Dieselbe zeigt ein Maximum bei ungefähr 20 Procent, und sämmtliche Werthe bis zu einem Alkoholgehalte von 35 Procent sind grösser als eins.

Aus diesem ersten Vergleiche lässt sich schon vermuthen, dass das Weber'sche Gesetz in seiner einfachsten Form auf diese Mischungen keine Geltung haben dürfte. Es soll jetzt näher auf dasselbe eingegangen werden.

Herr F. Weber[19]) hat für eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten, die er auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit untersuchte, nachgewiesen, dass das Wärmeleitungsvermögen in einer nahen Beziehung stehe zur specifischen Wärme der Volumseinheit, sowie zur Grösse des relativen Abstandes benachbarter Flüssigkeitsmoleküle.

Er hat gezeigt, dass der Ausdruck

$$\frac{k}{c \cdot \varrho} \cdot \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$$

für alle Flüssigkeiten von ähnlicher chemischer Beschaffenheit einen constanten Werth hat, der auch für verschiedenartige Flüssigkeiten sehr wenig von einander abweicht. In diesem Ausdrucke bedeutet k das Wärmeleitungsvermögen, c die specifische Wärme, ϱ die Dichte der Flüssigkeit, μ die Anzahl der Moleküle des dampfförmigen Zustandes, aus der je ein Molekül der Flüssigkeit besteht, und λ^3 die Grösse des Raumes, in dem durch-

[19]) F. Weber, Sitzukgsber. der Berl. Akad. (1885) p. 809.

schnittlich ein Molekül der Flüssigkeit anzutreffen ist. Der Ausdruck $\frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$, die Grösse des relativen Werthes des mittleren Abstandes benachbarter Flüssigkeitsmoleküle, ist gleich dem Ausdrucke $\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$, worin m die Masse eines Moleküls der flüssigen Substanz, also das Molekulargewicht, bedeutet. Dies ergibt sich leicht aus folgender Ueberlegung:

Ist N die Anzahl der Moleküle des flüssigen Aggregatszustandes im Volumen 1, so ist die Dichte:

$$\varrho = N . \mu . m;$$

ebenso ist:

$$1 = N \lambda^3,$$

und daraus folgt:

$$\varrho = \frac{1}{\lambda^3} . \mu . m,$$

$$\frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}} = \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}.$$

Ich habe nun untersucht, ob dieses Gesetz auch für die untersuchten Mischungen gilt. Die von mir für Wasser und Alkohol gefundenen Werthe sind $k_w = 21 \cdot 97$ und $k_a = 6 \cdot 61$. Setzt man diese in den Ausdruck $\frac{k}{c\varrho} . \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ ein, so erhält man, wenn man die Dichte des absoluten Alkohols $\varrho = 0 \cdot 798$, und seine specifische Wärme $c = 0 \cdot 584$ setzt, die Zahlen:

$$\text{für Wasser } \frac{k}{c\varrho} . \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}} = 57 \cdot 57,$$

$$\text{für Alkohol } \frac{k}{c\varrho} . \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}} = 54.79,$$

die keine sehr grosse, aber immerhin eine gewisse Uebereinstimmung zeigen. Sehr auffallend aber gestaltet sich das Verhalten der Mischungen in dieser Beziehung. Um den Werth des oben erwähnten Ausdrucks auch für die Mischungen zu ermitteln, mussten für diese Werthe des Molekulargewichtes m berechnet werden, welche auf folgende Weise erhalten wurden.

Es seien in der Volumseinheit der Mischung N_1 Moleküle Wasser und N_2 Moleküle Alkohol enthalten, so besteht die Gleichung

$$1 = (N_1 + N_2)\,\lambda^3$$

und
$$\varrho = \mu\,(N_1\,m_1 + N_2\,m_2),$$

worin m_1 das Molekulargewicht des Wassers, m_2 das des Alkohols, und μ wieder die Anzahl der Moleküle des dampfförmigen Zustandes, die in einem Molekül der Flüssigkeit enthalten sind, bedeutet, und angenommen wird, dass diese für Wasser und Alkohol dieselbe sei, eine Annahme, die nach den Resultaten der schon erwähnten Versuche Herrn Weber's[20]) berechtigt ist.

Daraus ergibt sich:

$$(4)\qquad \frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}} = \frac{\sqrt[3]{m_1 \cdot \dfrac{1}{1 + \dfrac{N_2}{N_1}} + m_2\,\dfrac{1}{\dfrac{N_1}{N_2} + 1}}}{\sqrt[3]{\varrho}},$$

worin der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen im Zähler an Stelle von m steht und man daher zur Berechnung des m für die Mischungen die Gleichung erhält:

$$(5)\qquad m = m_1\,\frac{1}{1 + \dfrac{N_2}{N_1}} + m_2\,\frac{1}{\dfrac{N_1}{N_2} + 1}.$$

Enthält nun ein Gramm Wasser N_1' Moleküle Wasser, so ist

$$1\ gr = 18 \,.\, \mu \,.\, N_1',$$

und ebenso, wenn ein Gramm Alkohol N_2' Moleküle Alkohol enthält

$$1\ gr = 46 \,.\, \mu \,.\, N_2',$$

und es ist:

$$N_1' = \frac{1}{18\,\mu}\,gr,$$

$$N_2' = \frac{1}{46\,\mu}\,gr.$$

---

[20]) F. Weber, Sitzungsber. der Berl. Akad. (1885), p. 815.

Habe ich nun eine Mischung nach Gewichtsprocenten, so sind in 100 Theilen der Mischung p Theile Alkohol und $100 - p$ Theile Wasser, und ist:

$$\frac{N_1'}{N_2'} = \frac{46\,(100 - p)}{18\,p},$$

wobei aber $\frac{N_1'}{N_2'}$ das Verhältniss der Anzahl Moleküle Wasser und Alkohol in der Gewichtseinheit der Mischung bezeichnet, während die Gleichung (5) $\frac{N_1}{N_2}$ das Verhältniss der Anzahl Moleküle Wasser und Alkohol in der Volumseinheit bedeutet. Da aber nur das Verhältniss in der obigen Gleichung für $\frac{\lambda}{\sqrt[3]{\mu}}$ vorkommt, und dasselbe offenbar in der Volumseinheit dasselbe ist, wie in der Gewichtseinheit, so kann man auch setzen:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{46\,(100 - p)}{18\,p},$$

und damit die Werthe von m für sämmtliche Mischungen berechnen.

In der folgenden Tabelle sind nun die mit Hilfe dieser m berechneten Werthe des Ausdruckes $\frac{k}{c\varrho}\cdot\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ zusammengestellt. Die erste Colonne enthält die Werthe für die specifische Wärme c, die zweite die Dichte ϱ, die dritte das Product $c.\varrho$. Ferner die Werthe von k, von m und in der letzten Colonne die Werthe des Ausdruckes $\frac{k}{c\varrho}\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$. Die Zahlen für die specifische Wärme sind Mittelwerthe aus den Resultaten von Herrn Winkelmann[21]) einerseits und den Herren Duprée und Page[22]) andererseits.

[21]) Winkelmann, Pogg. Annal. Bd. CL (1873).
[22]) Duprée und Page, Philosoph. Mag. (1869).

Tabelle VIII.

p	c	ϱ	$c\,.\,\varrho$	k	m	$\frac{k}{c\varrho}\,.\,\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$
0	1·0000	1·0000	1·0000	21·97	18·00	57·57
10	1·0330	0·9837	1·0162	19·99	19·16	52·93
20	1·0455	0·9710	1·0147	17·88	20·48	48·69
30	1·0298	0·9575	0·9844	16·07	22·01	46·42
40	0·9776	0·9400	0·9189	13·97	23·78	44·63
50	0·9153	0·9193	0·8414	11·99	25·86	43·31
60	0·8547	0·8965	0·7662	10·45	28·35	43·13
70	0·7952	0·8738	0·6949	9·16	31·36	43·48
80	0·7279	0·8580	0·6245	8·24	35·08	45·45
90	0·6661	0·8240	0·5489	7·04	39·81	46·71
100	0·5840	0.7980	0·4660	6·61	46·00	54·79

Die Werthe der letzten Colonne liegen nicht, wie man erwarten könnte, innerhalb der für Wasser und Alkohol gefundenen Grössen des Ausdruckes $\frac{k}{c\varrho}\,.\,\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$, sondern sie zeigen eine bedeutende Abweichung von denselben, indem sie alle kleiner sind als diese. Die grösste Abweichung findet ungefähr bei 60 Procent statt. Am deutlichsten ist dies aus der in Fig. 3 gezeichneten nicht punktirten Curve ersichtlich, in welcher als Ordinaten die Werthe des Ausdruckes $\frac{k}{c\varrho}\,.\,\sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ und als Abscissen wieder der Alkoholgehalt aufgetragen sind. Dass diese Abweichung nicht nur in Folge der anormalen Werthe für die Wärmecapacität, sondern in Folge des Verlaufes der Werthe des Wärmeleitungsvermögens eintritt, kann man ersehen, wenn man statt der beobachteten Werthe für c nach der Gleichung

$$c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2},$$

worin c_1 die specifische Wärme des Wassers, c_2 die des Alkohols und p_1 und p_2 die entsprechenden Gewichtsmengen Wasser und Alkohol in der Mischung bedeuten, berechnete Mittelwerthe für c in den Ausdruck $\frac{k}{c\varrho} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ einsetzt.

In folgender Tabelle sind die so berechneten Mittelwerthe und die dazugehörigen Werthe des Ausdruckes $\frac{k}{c \cdot \varrho} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$ zusammengestellt.

p	(c berechnet)	$\frac{k}{c\varrho} \cdot \sqrt[3]{\frac{m}{\varrho}}$
10	0·9604	56·93
20	0·9209	55·25
30	0·8813	54·15
40	0·8417	51·83
50	0·8022	49·44
60	0·7626	48·34
70	0·7230	47·83
80	0·6834	48·41
90	0·6439	48·33

Die Werthe zeigen zwar absolut eine etwas geringere Abweichung, aber der Verlauf ist analog wie früher, wie aus dem Charakter der punktirten Curve in Fig. 3, welche diese Werthe darstellt, ersichtlich ist.

Nach diesem Verhalten ist auch schon vorauszusehen, dass, wenn man umgekehrt die Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit aus der Dichte, der specifischen Wärme und dem Molekular-

gewichte nach Weber berechnet, indem man das Wärmeleitungsvermögen

$$k = c \cdot \varrho \sqrt[3]{\frac{\varrho}{m}} \cdot C$$

setzt, diese berechneten Werthe von den beobachteten ziemlich starke Abweichungen zeigen werden. Für die Constante C wurde das Mittel aus den Werthen derselben für Alkohol und Wasser, nämlich $C = 56 \cdot 18$ gesetzt.

Tabelle IX.

p	K beobachtet	K berechnet	Differenz	Abweichung in Procenten
0	21·97	21·46	— 0·51	2·3
10	19·99	21·22	1·23	6·1
20	17·88	20·63	2·75	15·4
30	16·07	19·45	3·38	21·0
40	13·97	17·59	3·62	25·9
50	11·99	15·59	3·55	29·6
60	10·45	13·61	3·16	30·2
70	9·16	11·84	2·68	29·2
80	8·24	10·18	1·94	23·5
90	7·04	8·47	1·43	20·3
100	6·61	6·78	0·17	2.6

Die Abweichung zwischen berechneten und beobachteten Werthen geht bis zu 30 Procent. In Fig. 4 ist die Curve der beobachteten und berechneten Werthe verzeichnet. Die grösste absolute Abweichung ist zwischen 40 und 43 Procent Alkoholgehalt.

Für die Ursache dieses auffälligen Verhaltens der Mischungen des Aethylalkohols mit Wasser fehlt bis jetzt noch jede Ver-

muthung, und wird wohl erst gefunden werden können, wenn wir mehr Klarheit über das Wesen dieser Mischungen, die in allen ihren physikalischen Eigenschaften merkwürdige Abweichungen zeigen, besitzen, und die Frage gelöst sein wird, ob wir es hier mit Mischungen oder vielleicht doch mit chemischen Verbindungen zu thun haben.

Es ist vielleicht nicht uninteressant, hier auf eine Zusammenstellung sämmtlicher physikalischer Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser von Daurer[23]) zu verweisen, in welcher er zeigt, dass durchwegs auf jedem Gebiete eine Differenz zwischen den beobachteten Grössen und den aus den Eigenschaften der beiden Bestandtheile berechneten Mittelwerthen sich zeigt. Besonders bemerkenswerth ist es aber, dass diese Abweichung bei fast allen Eigenschaften bei einem Alkoholgehalte von 30 bis 40 Procent ein Maximum erreicht. So findet er, dass die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werthen für die Capillarität, die Siedepunkte und die Wärmecapacität bei ungefähr 30 Procent ein Maximum erreicht, während dieses Maximum bei der thermischen Ausdehnung bei 44 Procent und bei der Compressibilität bei 40 Procent eintritt, Die Contraction, welche beim Mischen von Aethylalkohol und Wasser eintritt, ist am grössten bei ungefähr 46 Procent Alkoholgehalt.

Unter diese Eigenschaften lässt sich nun nach den Resultaten der von mir angestellten Versuche auch die Wärmeleitungsfähigkeit einreihen, welche auch, wie aus Tabelle IX, S. 48, ersichtlich, in der Nähe von 40 Procent ein Maximum der Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Werthen zeigt. Ich will schliesslich auch noch erwähnen, dass Herr Pfeiffer[24]) in neuerer Zeit Untersuchungen über das elektrische Leitungsvermögen der Alkohol-Wassermischungen ausgeführt hat,

---

[23]) Daurer, XXVI. Jahresber. der Wiedner Communal-Oberrealschule, Wien 1881.

[24]) Pfeiffer, Wied. Ann. Bd. XXV (1885), p. 244.

die bei einem Alkoholgehalte von 30 Procent ein Minimum und bei einem Alkoholgehalte von 83 Procent ein Maximum zeigen, und dass das Minimum bei 30 Procent tiefer liegt als die Werthe der Leitungsfähigkeit sowohl des Wassers als auch des Alkohols.

Es zeigt sich also, dass in der Reihe der von reinem Wasser zu reinem Alkohol regelmässig fortschreitenden Mischungen gewisse Punkte in der Nähe von 30 und 40 Procent Alkoholgehalt besonders ausgezeichnet sind, wofür auch die von mir bestimmten Werthe des Wärmeleitungsvermögens einen neuen Beweis liefern, und es gewinnt daher die schon mehrfach ausgesprochene Vermuthung an Berechtigung, dass in diesem Intervalle eine oder auch mehrere noch nicht näher bekannte chemische Verbindungen von Alkohol und Wasser nach einfachen Verhältnissen mit von den Eigenschaften der Bestandtheile verschiedenen charakteristischen Eigenschaften sich bilden, während in den andersprocentigen Mischungen diese Verbindungen sich nur aus einem Theile der Bestandtheile bilden können, und in dem Ueberschuss des einen oder andern Bestandtheiles gelöst sind.

Es ist wenigstens leicht, für die einzelnen Mischungen einfache Verbindungsverhältnisse theoretisch aufzustellen, wenn auch kein zwingender Grund vorhanden ist, dass in Wirklichkeit dieselben Mischungsverhältnisse eintreten. So will ich nur erwähnen, dass beispielsweise einem Alkoholgehalte von 29·9 Procent die chemische Formel $C_2 H_6 O + 6 H_2 O$ einem Procentgehalte von 38·9, die Verbindung $C_2 H_6 O + 4 H_2 O$ einem von 46·0 Procent, die Verbindung $C_2 H_6 O + 3 H_2 O$ einem von 42·2 Procent, an welcher Stelle ungefähr für die Wärmeleitungsfähigkeiten das oben erwähnte Maximum liegt, die Verbindung $2 C_2 H_6 O + 7 H_2 O$ entspricht, lauter einfache und ganz gut denkbare Verbindungen.

§. 8. Schluss.

Die vorliegende Untersuchung über das Wärmeleitungsvermögen der nach Gewichtsprocenten hergestellten Mischungen von Aethylalkohol und Wasser ergibt:

1. dass die Werthe des Wärmeleitungsvermögens der Mischungen sämmtlich innerhalb der Grenzen der für Wasser und Alkohol gefundenen Werthe liegen und regelmässig mit zunehmendem Alkoholgehalte abnehmen;
2. dass diese Mischungen das von Weber aufgestellte Gesetz in der vorliegenden Form nicht vollständig befolgen.

Es hängt daher das Wärmeleitungsvermögen dieser Mischungen entweder noch von andern im Weber'schen Gesetze nicht berücksichtigten Eigenschaften derselben ab, oder man hat es hier nicht mit Mischungen, sondern einer oder auch mehreren chemischen Verbindungen mit etwas veränderten Eigenschaften zu thun, die sich, wenn sie einmal näher bekannt sind, ohne Zweifel in die Reihe aller übrigen Flüssigkeiten, die das Webersche Gesetz ohne Ausnahme befolgen, einreihen werden.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Winkelmann, für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie auch für seine freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben an dieser Stelle meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Jena, Februar 1888.

Hugo Henneberg.

Fig. 1.

C
D
B
I
II
III
A

Fig. 2.

Curve des Wärmeleitungsvermögens

Curve der specifischen Wärme.

22 21 20 19 18 17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

1·1 1·0 0·9 0·8 0·7 0·6 0·5 0·4 0·3 0·2 0·1 0·0

p = 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien.

Fig. 3.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien.

Fig. 4.

K beobachtet.
K berechnet.
Differenzcurve.

22
21
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

4
3
2
1
0

p = 0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien.